

Germany



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 42 42 757 C 1

51 Int. Cl.⁶:
C 22 C 38/38
A 44 C 27/00

21 Aktenzeichen: P 42 42 757.6-24
22 Anmeldetag: 17. 12. 92
43 Offenlegungstag: —
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 24. 3. 94

DE 42 42 757 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Krupp VDM GmbH, 58791 Werdohl, DE

74 Vertreter:

Cohausz, W., Dipl.-Ing., 40237 Düsseldorf; Knauf, R.,
Dipl.-Ing., 40472 Düsseldorf; Cohausz, H., Dipl.-Ing.,
40237 Düsseldorf; Werner, D., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.;
Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schippan, R.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 40472 Düsseldorf

72 Erfinder:

Heubner, Ulrich, Dr.-Ing., 58791 Werdohl, DE;
Kretsch, Arthur, Dipl.-Ing., 58119 Hagen, DE; Brill,
Ulrich, Dr.-Ing., 46535 Dinslaken, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS	15 33 201
DE-PS	7 48 897
US	27 78 731
EP	65 631 A1

64 Verwendung einer korrosionsbeständigen Eisenbasislegierung für Gegenstände, die unter Hautkontakt am Körper getragen werden

57 Die Erfindung schlägt vor, insbesondere zur Herstellung von Gegenständen oder Teilen von Gegenständen, die unter Hautkontakt am menschlichen Körper getragen werden, eine im wesentlichen nickelfreie Eisenbasislegierung zu verwenden, die 21 bis 35% Mangan, 0,3 bis 0,7% Stickstoff, 9 bis 20% Chrom, 0 bis 4% Kupfer, 0 bis 7% Molybdän, Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Beimengungen enthält.

DE 42 42 757 C 1

Die Erfindung befaßt sich mit Werkstoffen zur Herstellung von Gegenständen, die längere Zeit mit dem menschlichen Körper in Berührung stehen und die dabei keine Hautreaktion oder sonstige Beeinträchtigung verursachen dürfen.

Etwa 1 bis 2% der männlichen und 10 bis 15% der weiblichen Bevölkerung sind gegenüber Nickel sensibilisiert. Bei längerem Hautkontakt mit metallischem Nickel, gewissen Nickellegierungen und nickelhaltigen Lösungen können sich bei diesen sensibilisierten Personen an den Kontaktflächen Hautausschläge bilden. Das Auftreten der Nickel-Kontaktdermatitis wurde zuerst bei Personen beobachtet, die bei der Nickelgewinnung mit nickelhaltigen Lösungen in Berührung kamen. Bereits seit langem haben die betroffenen Industrien umfangreiche Vorsorgemaßnahmen getroffen, so daß heute neue Fälle in der nickelerzeugenden und nickelverarbeitenden Industrie praktisch nicht mehr auftreten. Nickelkontaktdermatitis entsteht zumeist durch engen und dauerhaften Kontakt der Haut mit vernickelten Gegenständen oder bestimmten Nickellegierungen. Eine Sensibilisierung gegenüber Nickel kann nur erfolgen, wenn die Haut löslichen Nickelverbindungen in erheblichem Umfang ausgesetzt ist. Hat die Sensibilisierung einmal stattgefunden, können bereits geringe Nickelkonzentrationen bei den betroffenen Personen allergische Reaktionen hervorrufen.

Nach Ansicht von Hautärzten gehört zu den Hauptursachen, besonders in der weiblichen Bevölkerung, das Tragen von nickelhaltigen Ohrsteckern, wie sie unmittelbar im Anschluß an das Ohrlochstechen während des Zuheilens der Öffnung eingesetzt werden. Diese provisorischen Ohrstecker werden während des — in der Regel mehrwöchigen — Heilungsprozesses ständig getragen. Dabei ist es möglich, daß zu dünne metallische Auflagen, z. B. aus Gold, abgetragen werden und eine darunter gelegene Nickelschicht freigelegt wird. Diese gelangt dann in einen langanhaltenden Kontakt mit der noch nicht verheilten Wunde.

In Deutschland dürfen nach der sog. Bedarfsgegenstände-Verordnung vom 10. April 1992, nickelhaltige Ohrstecker, "die dazu bestimmt sind, bis zur Epithelisierung des Wundkanals im menschlichen Körper zu verbleiben", nicht mehr verwendet werden.

Darüber hinaus sind Gegenstände als "nickelhaltig" zu kennzeichnen, "bei denen die mit dem Körper nicht nur vorübergehend in Berührung kommenden Teile nickelhaltig sind und diese mehr als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ Nickel abgeben." Eine ähnliche europäische Regelung befindet sich in Vorbereitung.

Für die hier in Frage kommenden Gegenstände, welche nicht nur Ohrstecker, sondern auch Brillengestelle, Modeschmuck (Ketten, Ringe), Uhrengeläuse, Nieten für Jeanshosen usw. umfassen, werden neben vernickelten Metallen vor allem die Nickel-Kupfer-Legierungen NiCu30Fe und LC — NiCu30Fe gemäß DIN 17 743 oder anderen Regelwerken sowie Neusilber, eine Kupferlegierung gemäß DIN 17 663 und anderen Normen, verwendet. Chrom-Nickel-Stähle sind weniger in Gebrauch, sie können bei Reaktion mit dem Hautschweiß gleichfalls zu allergischen Reaktionen führen und scheiden wegen ihres Nickelgehaltes aufgrund der vorstehend genannten Neuregelungen zumindest als provisorische Ohrstecker ganz aus.

Es stellte sich deshalb die Aufgabe, eine Legierung zu finden, die bei dauerhaftem Kontakt mit dem menschli-

chen Körper kein Nickel in unzulässigem Ausmaß abgibt und die zugleich auch im Hinblick auf Herstellung, Verarbeitung und allgemeine Korrosionsbeständigkeit für den hier in Betracht gezogenen Verwendungszweck besonders geeignet ist.

Es wird daher vorgeschlagen, zur Herstellung von Gegenständen oder Teilen von Gegenständen, die unter Hautkontakt am menschlichen Körper getragen werden, eine bis auf eine technisch bedingte entsprechende Verunreinigung nickelfreie Eisenbasislegierung zu verwenden, die 21 bis 35% Mangan, 0,3 bis 0,7% Stickstoff, 9 bis 20% Chrom, 0 bis 4% Kupfer, 0 bis 7% Molybdän und erschmelzungsbedingte Beimengungen enthält.

Alle vorstehenden und weiteren Prozent-Angaben verstehen sich als Masse-Prozente.

Die zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgabe vorgeschlagene Eisenbasislegierung kann wegen der hohen Stickstofflöslichkeit bei Normaldruck erschmolzen werden und ist, da Mangan preisgünstiger als Nickel ist, gegenüber den Cr-Ni-Edelstählen auch eine besonders wirtschaftliche Lösung.

Die Erfindung schlägt also die Verwendung von korrosionsbeständigen stickstoffhaltigen Cr-Mn-Stählen vor, die Nickel nur als Verunreinigung enthalten. Solche im wesentlichen nickelfreie und in der Regel austenitische Legierungen sind grundsätzlich seit langem bekannt, wobei die in der US PS 27 78 731 enthaltene Feststellung, daß in Chrom-Mangan-Stählen ein kleiner Restgehalt an Nickel von 2% und weniger normalerweise vorhanden sein wird, weiterhin gilt. Dort wird eine Eisen-Chrom-Mangan-Legierung mit maximal 20% Mangan beschrieben, die mindestens 0,25% Stickstoff enthalten soll und die verbesserte Korrosionsbeständigkeit, gute Verformbarkeit und hohe Festigkeitswerte aufweist.

Weiterhin sind zur Herstellung von Kappenringen für elektrische Generationen durch die EP PS 00 65 631 Austenite aus der Cr-Mn-Gruppe mit Stickstoffgehalten von 0,3 bis 1% bekannt. Durch Kaltverformung erreichen diese stabilen Austenite, bei denen es auch sehr auf bestimmte elektrische Eigenschaften ankommt, eine Festigkeit von etwa 1300 N/mm^2 . Zur Stabilisierung der austenitischen Struktur dieses Stahles dient Kohlenstoff, der zwar eine obere Grenze von 0,4% nicht übersteigt, aber doch über 0,17%, eher bei 0,3% liegen soll. Besondere metallurgische Verfahrens- und Umschmelztechniken zum Einbringen des hohen Stickstoffgehaltes unter Druck werden in der vorstehenden Literaturstelle erwähnt. Bekanntlich sind beim offenen Erschmelzen von Stählen dem Einbringen von Stickstoff Grenzen gesetzt, die durch das bekannte Druckaufsticken deutlich überschritten werden können.

Auf eine Ausgestaltung der Erfindung gemäß Anspruch 2 wird verwiesen. Dieser schlägt für den aufgabegemäßen Verwendungszweck die Verwendung einer Eisenbasislegierung folgender Zusammensetzung vor:

weniger als 0,015% Kohlenstoff
weniger als 0,5% Silizium
23 bis 28% Mangan
0,3 bis 0,7% Stickstoff
13 bis 19% Chrom
weniger als 0,02% Phosphor
weniger als 0,02% Schwefel
0,01 bis 1% Kupfer
0 bis 3% Molybdän
weniger als 1% Nickel als Verunreinigung

Rest Eisen und sonstiger als 1% Nickel als Verunreinigung.

Für Gegenstände, die langanhaltendem Hautkontakt ausgesetzt sind, wie beispielsweise für Brillengestell, Gehäuse von Armbanduhren oder deren Schließteile, Ringe und Armschmuck, aber auch für Ohrstecker eignet sich besonders eine Legierung nach Anspruch 3, bestehend aus

weniger als 0,015% Kohlenstoff
weniger als 0,5% Silizium
24 bis 28% Mangan
0,4 bis 0,6% Stickstoff
13 bis 16% Chrom
weniger als 0,02% Phosphor
weniger als 0,02% Schwefel
0,01 bis 0,8% Kupfer
0 bis 3% Molybdän
weniger als 0,1% Nickel als Verunreinigung

Rest Eisen und sonstige erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Beschränkt man den an sich unerwünschten, aber technisch regelmäßig nicht ganz vermeidbaren Nickelgehalt auf Werte deutlich unter 1%, besser auf max. 0,5%, wird damit schon eine unzulässige Nickelaufgabe bei dauerhaftem Hautkontakt vermieden. Demgegenüber waren bei einem Stahl im wesentlichen gleicher Zusammensetzung, aber mit einem Nickelgehalt von 3% bei Prüfung in künstlichem Schweiß bereits unzulässig hohe Nickelabgabe festzustellen.

Schließlich sei noch auf die Ausgestaltung der Erfindung nach Anspruch 4 verwiesen, der die Verwendung einer Legierung in der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form von Draht, der nach dem Weichglühen einer Kaltverformung durch Ziehen mit einem Kaltverformungsgrad von 10 bis 20% unterworfen worden ist, entsprechend dem Zweck nach Anspruch 1 für die Herstellung von Gegenständen vorsieht, die beim Gebrauch auch elastische Verformungen bewirkenden Beanspruchungen ausgesetzt sind.

Im wesentlichen ist hierbei an die weitere, gegebenenfalls partiell unterschiedliche Kaltverformungsschritte beinhaltende Herstellung von Brillengestellen gedacht, denen beim Gebrauch, im wesentlichen beim Aufsetzen und Abnehmen der Brille elastische Verformungen abverlangt werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die erfindungsgemäß zu verwendende, die im weichgeglühten Zustand austenitisch ist und zumindest in den unteren Kaltverformungsbereichen den austenitischen Charakter beibehält, auch die Forderung nach Korrosionsbeständigkeit erfüllt und auch ihrerseits beim längeren Tragen mit Hautkontakt keine unerwünschten Reaktionen zeigt, beispielsweise nicht unansehnlich wird.

Im übrigen ist die zu verwendende Legierung eine weiße Legierung, die damit auch dem Bedürfnis nach einem bestimmten optischen Eindruck entspricht und ohne weiteres an die Stelle anderer, nicht mehr zu verwendenden weißen Legierungen treten kann.

Die Erfindung schlägt insgesamt die Verwendung von Legierungen vor, die im breiten Umfang auf die jeweiligen Bedürfnisse sowohl des Herstellers, wie auch des Benutzers der betroffenen Gegenstände abgestellt werden kann.

Ein zunehmender Anteil von Kupfer wirkt positiv für die Stabilisierung gegenüber Martensitumwandlung, so daß beispielsweise im Zuge der Brillenherstellung Kalt-

verformungsgrade von deutlich über 25% unter Erhalt der vollen austenitischen Struktur realisierbar sind. Molybdän erhöht die Korrosionsbeständigkeit.

Nachfolgende Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung eines nahezu nickelfreien Legierungsbeispiels wieder:

Tabelle 1

C	0,007%
Si	0,18%
Mn	24,8%
N	0,42%
CR	14,7%
Ni	0,01
P	0,005%
S	0,007%
Cu	0,02%
Fe	Rest.

Zu der Legierung nach Tabelle 1, die hohe Korrosionsbeständigkeit aufweist, gehören die in der Graphik nach Fig. 1. niedergelegten Festigkeitswerte, die ausweisen, daß der Werkstoff bereits im weichgeglühten Zustand neben hohen Zugfestigkeitswerten (R_m in N/mm^2) 0,2% Dehngrenzen ($R_p 0,2$) um $800 N/mm^2$ hat, die sich durch Kaltverformen mit Umformgraden um knapp 60% auf etwa $1500 N/mm^2$ steigern lassen, wobei die Zugfestigkeitswerte um $1600 N/mm^2$ liegen.

Ein weiteres Versuchsbeispiel ist in Tabelle 2 niedergelegt.

Tabelle 2

C	0,005%
Si	0,3%
Mn	22%
N	0,55%
CR	16,1%
Ni	0,3
P	0,019%
S	0,004%
Cu	2,1%
Mo	4,2%
Fe	Rest.

Dem erfindungsgemäßen Verwendungszweck kommt die hohe Grundfestigkeit und deren Erhöhbarkheit insofern auch entgegen, als eine herstellungsbedingte Kaltverformung in die Schritte zum Erreichen einer gewünschten Endfestigkeit gut einbezogen werden kann. So kann ein Teil der Kaltverfestigung beim Vormaterialhersteller, ein Teil beim Hersteller des jeweiligen Gegenstandes erfolgen. Bei Nietten von Jeans-Hosen verlagert sich ein letzter Kaltumformungsschritt zur Schneiderei.

Für Modeschmuck kann das weichgeglühte Material meist direkt eingesetzt werden. Der zur Verwendung vorgeschlagene Werkstoff ist auch schweißbar.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Eisenbasislegierung bestehend aus (in Masse-Prozent)

weniger als 0,015% Kohlenstoff
 weniger als 0,5% Silizium
 21 bis 35% Mangan
 0,3 bis 0,7% Stickstoff
 9 bis 20% Chrom
 weniger als 0,02% Phosphor
 weniger als 0,02% Schwefel
 0 bis 4% Kupfer
 0 bis 7% Molybdän

5

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Beimengungen zur Herstellung von Gegenständen oder Teilen von Gegenständen, die unter Hautkontakt am menschlichen Körper getragen werden.
 2. Verwendung einer Eisenbasislegierung bestehend aus

10

weniger als 0,015% Kohlenstoff
 weniger als 0,5% Silizium
 23 bis 28% Mangan
 0,3 bis 0,7% Stickstoff
 13 bis 19% Chrom
 weniger als 0,02% Phosphor
 weniger als 0,02% Schwefel
 0,01 bis 1% Kupfer
 0 bis 3% Molybdän
 weniger als 1% Nickel als Verunreinigung

20

25

Rest Eisen und sonstige erschmelzungsbedingte Beimengungen für den Zweck nach Anspruch 1.
 3. Verwendung einer Eisenbasislegierung bestehend aus

30

weniger als 0,015% Kohlenstoff
 weniger als 0,5% Silizium
 24 bis 28% Mangan
 0,4 bis 0,6% Stickstoff
 13 bis 16% Chrom
 weniger als 0,02% Phosphor
 weniger als 0,02% Schwefel
 0,01 bis 0,8% Kupfer
 0 bis 3% Molybdän
 weniger als 1% Nickel als Verunreinigung

35

40

Rest Eisen und sonstige erschmelzungsbedingte Beimengungen für den Zweck nach Anspruch 1.
 4. Verwendung einer Legierung in der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in Form von Draht, der nach dem Weichglühen einer Kaltverformung durch Ziehen mit einem Kaltverformungsgrad von 10 bis 20% unterworfen worden ist, entsprechend dem Zweck nach Anspruch 1 für die Herstellung von Gegenständen, die beim Gebrauch auch elastischen Verformungen ausgesetzt sind.
 5. Verwendung einer Eisenbasislegierung nach Anspruch 4 für die Herstellung von Brillengestellen.

45

50

55

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

60

65

R-Werte über der Verformung

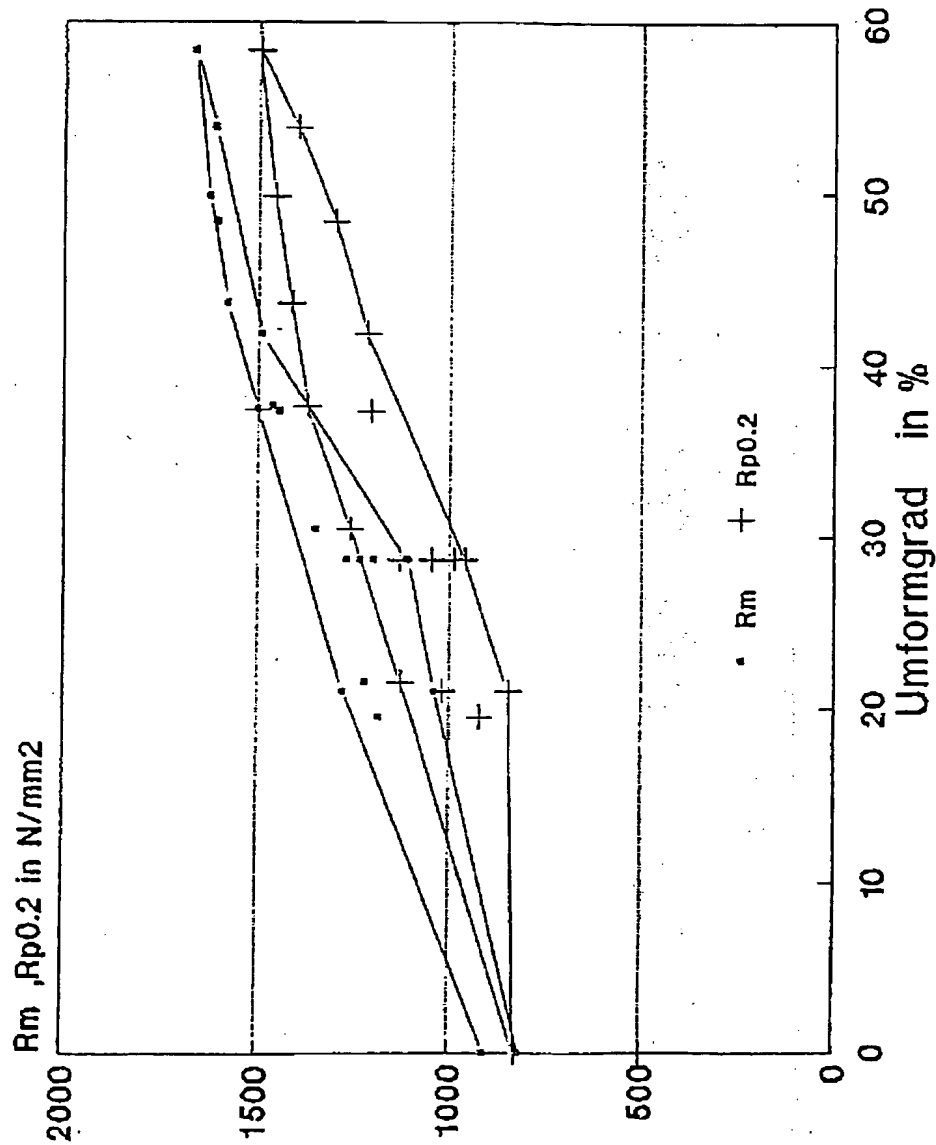


Fig. 1